

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **53071691 A**

(43) Date of publication of application: **26.06.1978**

(51) Int. Cl **C09K 5/00**

F24J 1/02

(21) Application number: **51147124**

(22) Date of filing: **09.12.1976**

(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHIDA RISABURO**

**KAIHO KEISUKE**

**IDE YUSAKU**

**HIROSE TAKESHI**

(54) **HEAT GENERATING AGENT COMPOSITION**

erates heat only if water is added by mixing alkali metal hydrosulfides or their hydrous salts with a substance having function like an oxidation catalyst.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

PURPOSE: To provide a substance which readily gen-

⑬日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—71691

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)6月26日

C 09 K 5/00

13(9) B 4

6917—4 A

F 24 J 1/02

67 H 1

6649—3 A

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭発熱剤組成物

⑰発明者 井出勇作

⑱特 願 昭51—147124

⑲出 願 昭51(1976)12月9日

⑳発明者 吉田利三郎

同

東京都中央区京橋2丁目6番地  
6. 7 東洋インキ製造株式会  
社内

東京都中央区京橋2丁目6番地  
6. 7 東洋インキ製造株式会  
社内

同

海保恵亮  
東京都中央区京橋2丁目6番地  
6. 7 東洋インキ製造株式会  
社内

東京都中央区京橋2丁目6番地  
6. 7 東洋インキ製造株式会  
社内

㉑出願人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目6番地  
6. 7

### 明 細 書

1. 発明の名称 発熱剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) アルカル金属の水酸化物もしくはこれらの含水塩のうちから選ばれる1種または2種以上の化合物と、前記化合物が酸素により発熱するに際し触媒の機能を有する物質とを含むことを特徴とする発熱剤組成物。

(2) 触媒の機能を有する物質が(1)炭素質物質、(2)炭化鉄、(3)活性白土、(4)鉄、ニッケル、コバルトの硫酸塩もしくはこれらの含水塩、および(5)スルホン化アントラキノン誘導体から選ばれる少なくとも1種である××特許請求の範囲第1項記載の発熱剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な発熱剤組成物に關し、より詳しくは水の添加を必要とせず、単に空気に接触させるだけで多量の熱量を発生する発熱剤組成物に關する。

従来より、化学的発熱現象を利用した発熱剤組成物は知られており、例えば

(1) 鉄粉、アルミニウム粉等の金属粉末と酸化触媒として硫酸

鉄、硫酸銅、塩化鉄等の無機金属塩類からなり、外部からの注水及び酸素との接触により発熱する組成物。

(2) 水と反応もしくは溶解して高度に発熱する酸化カルシウムのような無機酸化物を主成分とし、外部からの注水により発熱する組成物。

(3) 水酸化ナトリウム、カリウム粉末と結晶水含有硫酸塩を単に接触させるだけで発熱する発熱剤。

等がある。このうち、(1)及び(2)は確かに一定量の発熱を示すが何と云っても使用時に外部から多量の水を加えねばならぬという欠点があり、製品の用形態、用途等が大きく制限されるという欠点を有する。又、(3)は外部からの注水も必要なく、単に接触させるだけで発熱するという特徴はあるが、溶解熱及び中和熱を利用している為、発熱量が少なく、温度も60℃程度までしかならない。更に、強アルカリ粉末を成分として用いている關係上、その安全性、保存性に於て問題がある。

本発明発熱剤組成物は、以上述べた従来品の欠点、問題点を解決したもので次に示すような特徴を有する。

(1) 外部からの注水が一切不要で、単に空気(酸素)と接触させるだけで従来に比し高度の発熱を示し、発熱温度及び発熱時間は空気(酸素)との接触温度、相成比等を調節すること

により任意に制御することができる。

- (2) 発熱の断続は空気との接触断続により行うことができ、従来品のように発熱を持続する為に繰り返し注水する手間や、逆に一度発熱が始まると途中で止めることができないという欠点もなく、任意に発熱の持続、中断ができる。
- (3) 水を用いないから発熱による水蒸気の発生(やけどの恐れがある)もなく、又、反応による有毒ガスの発生もない等その安全性が高く、危険な反応生成物もできない為使用後の廃棄も容易である。
- (4) 注水が必要でなく、少量でも高度の発熱量を示す為、シートにする等のコンパクト化が可能であり、これにより発熱組成物の用途を大きく広げることが可能。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明組成物に於て用いるアルカリ金属の水硫化物もしくはこれらの含水塩(A成分)としてはLi, Na, K, Rb, Cs等アルカリ金属の水硫化物又はこれらの含水塩粉末であり、この中の1種もしくは2種以上を単独又は混合して用いることができる。アルカリ金属として、好ましくはNa, Kであり、特にNaである。これらは空気中に於ては熱的に安定で発熱を示さず、後述するカーボンブラックのような炭素質物質等(B成分)と

混合して始めて空気中で発熱する。

B成分としては炭素質物質(1)、炭化鉄(2)、活性白土(3)、鉄、ニッケル、コバルトの硫酸塩もしくはこれらの含水塩(4)及びスルホン化アントラキノン誘導体(5)から選ばれた少なくとも1種である。発熱性等の点から炭素質物質、炭化鉄が望ましい。

炭素質物質としてはカーボンブラック、活性炭、木炭、石炭、コークス、ピッチ、アスファルト、グラファイト、スス等があり、このうち表面活性の高いカーボンブラック、活性炭、木炭等が発熱性の点で特に好ましい。このB成分は担体上に上記炭素質物質が付着しているものであっても差支えない。

炭化鉄は本発明者らが先にその製造法を開発し特許出願したもの(特開昭48-72839, 49-118644, 49-22272等)で、これは紺青を不活性若しくは非酸化性雰囲気中で熱分解することにより得られる。

又、活性白土、鉄、ニッケル、コバルトの硫酸塩もしくはこれらの含水塩及びスルホン化アントラキノンのカリウム塩等の誘導体もB成分として単独もしくは他のB成分と併用して用いることが可能である。

A及びB成分の粒径は種々の粒径が可能であるが、一般に小さいほど発熱効果が良好で、10メッシュおよびこれより小

さい粒径で用いられるが、これに制限されることはない。又、A及びB成分に微量の水分が存在してもよい。

本発明発熱剤組成物による発熱機構は必ずしも明確ではないが、基本的にはA成分が酸素により酸化される際に発生する酸化熱が熱源であり、この際B成分が酸化触媒的機能を示すものと思われる。これは前述したようにA成分はそれ単独では空気中に於て発熱せず、B成分と混合して始めて発熱すること、及び発熱反応生成物の分析から硫酸根が多量に検出されることから推測される。従って本発明発熱剤の発熱量(cal/g)は熱源であるA成分の組成比に応じて増減し、A成分とB成分との混合比率を変えることにより、所望の発熱量を得ることができるがA成分として10~90重量%が好ましい。

10%未満では充分な発熱量が得られず、90%を超えるとB成分との接触が悪くなる為、発熱効率が低下する。

又、発熱速度及び発熱持続時間は空気(酸素)との接触面積、具体的にはA, Bの粒径、空気の流入量、充填剤の種類又は量等の条件を変えることによりこれを任意にコントロールすることができる。なお、充填剤(C成分)は発熱及び放熱による急激な温度変化を抑制するいわゆる熱緩衝剤、保温剤としての機能を有するもので、多孔質で通気性が良く比重の小さいものが

好ましい。例えば木粉、木綿リントーセルローズ等の天然繊維片、ポリエステル等の合成繊維片、ポリスチレン、ポリウレタン等の合成樹脂発泡体、シリカ粉末、多孔性シリカゲル、芒硝、硫酸バリウム、酸化鉄、酸化アルミニウム等がある。これらのC成分は、C成分/(A成分+B成分)の重量比で0/100~90/10好ましくは20/80~70/30の割合で配合される。

本発明に於てはA成分の発熱触媒と思われるB成分を併用している為、単独で用いた場合に比べ、たとえ充填剤を用いなくとも発熱のコントロールが容易に出来、その結果より少量で発熱量のコントロールとその持続が図れる複合効果が得られる。

本発明発熱剤組成物による発熱は空気中で約100~1100 cal/gであり、最高到達温度は200℃以上も可能である。なお従来の鉄粉-硫酸鉄-水系の発熱量は20 cal/g程度であり最高温度も100℃以下である。

酸源としては空気が最も便利で安価であるが、その他触媒系、化学反応により酸素を発生する物質の混入等によっても目的を果すことができる。

本発明発熱剤組成物の製品形態は種々考えられるが、一般的には、アルミ箔、金属容器のような酸素不透過性の包装、容器

中に真空パックするか、又は酸素、アルゴン等の不活性ガスを封入しておき、使用時に適宜開封して空気と接触させ発熱させる。

発熱速度と持続時間は酸素との接触面積等により調節することができる。即ち、A及びB成分の組成割合、粒径、酸素の流入量、充填剤の種類又は量等の条件である。

空気（酸素）の供給速度の調節方法は、次のごとき方法があり又それらの併用もある。気密性材料よりなる収容体に本発明の発熱剤組成物を収容し、その収容体に、外部に通ずる穴を設け、その穴の大きさ及びもしくは数により空気の供給速度を調節する方法。

発熱剤組成物を通気性材料よりなる収容体に収容し、その材料の通気性を変えることにより空気の供給速度を調節する方法。

発熱剤を通気性の良い材料の内装収容体に収容したものをさらに気密性材料の外装に収容し、この外装に通気用開口部を設け、その大きさを調節することにより空気の供給速度を調節する方法等がある。

発熱剤組成物を収容する収容体材料に気密性の材料たとえばプラスチックフィルム、金属箔等に用いこれに穴を設けてその大きさ及び（又は）その数により空気の供給速度を調節する方

り、特に一部又は全部に熱伝導が高い材料を選ぶことが好ましい。

本発明の発熱剤組成物を用いたシートは発熱量の大きい発熱剤を使用しているため発熱剤層を薄くしても（2～5mm）充分に加熱効果を発揮しうるものであり、かつシート材料に熱伝導の良い材料を用いることにより部分的発熱反応の不均又は各区分間の発熱の不均一を平均化し、さらに発熱剤層の各区分間に間隔を設けてもシート全体が均一に加熱されうるのである。

本発明に係る発熱剤は酸素と接触するのみで発熱し水の注加を要しないので収容体に空気の供給のための通気性があれば発熱することができる。水の注加を要しないため発熱剤を小区分に分けて収容する構造が可能となり薄型シートとすることができる。また本発明においては収容体に通気性を有せしめるため細穴を有するフィルム、箔又は布、網等の材料を用いるがその通気性を選択することにより発熱温度及び発熱持続時間を変えることができる。

本発明において発熱剤を収容するための区分は1～5cm平方程度の大きさで各区分は独立したもの又は各区分間が通気性のある隔壁で区分されているものがある。各区分が独立しているものでは各区分間又は数個の区分群等の間に間隔を設けること

法では、例えば袋の大きさ8cm×12cmのものに発熱剤組成物を約10～20g収容し袋に約2mmの穴を20～40個設けたものはその穴の数により発熱温度は50～65℃に、発熱持続時間は1～2.5時間に調節することができる。

又収容体の材料に紙、布又はその樹脂加工物を用いその通気性の程度を選ぶことにより前記と同様の温度及び持続時間を得ることができる。

さらに収容体として通気性の充分な材料よりなる内装と気密性材料よりなる外装を用いその外装に通気開口部を設けその開口部の大きさを調節しうるごとく又は開閉自在としたものは使用途中においても発熱温度を調節することができ発熱を中断することも可能である。なお空気の供給速度は発熱シートが静止状態で使用される場合と、身体等に覆われて動く状態で使用される場合では同一開口の大きさにおいても空気の供給速度は異なり発熱温度は変化するが本発明によればその使用目的、使用状態によりこれを調整することができ、また、途中変更することもできる。

発熱剤組成物の収容体材料としては適宜選択し得るが、天然繊維、合成繊維、紙、プラスチックフィルム、金属箔等から広く用いられ、又、これらの複合材料を使用することが可能であ

ができ、その間隔を利用して切断し又は結合することにより任意の形状とすることができ、立体的構造とすることもできるため例えば胴巻き、肩当て、等として広く周辺より加熱する形状とすることができる。

熱伝導のよい材料としては炭素質、金属蒸着又はラミネートしたフィルム又はシート、金属繊維の布状又は網状物、金属等の粒状又は粉末状又は毛状物を混入した布又はシートがあり、これらを用いて収容体又はその支持体の一部又は全部を製作する。

又、本発明に使用する発熱剤組成物そのものをシート状もしくはペレット状に成型しておく被覆材料の一部を開孔して酸素と接触せしめる際に周辺に飛散しないために便利である。

本発明に係る発熱剤組成物を利用した加熱用構造体を発熱せしめるには前述のように酸素ガス、通常は空気と接触せしめれば足り、この方法としては、針のようなもので酸素ガス不透過性被覆材に孔を開けた被覆材の開孔部分にやはり酸素ガス不透過性被覆材よりなるカバーフィルムを貼着しておき、使用時に剝離する方法、プルタブのようないわゆるイーザーオープン機構あるいはネジ式開孔機構等を設けるなど種々考えられるものであり、当然他の種々の方法も包含する。

また、本発明に係る発熱剤組成物を用いた加熱用構造体の加熱効率向上のため、あるいは扱い易さを考慮して、加熱用構造体の外周辺部に周知の断熱保温材を施しておくこともできる。更に被加熱体と本発明に係る加熱用構造体との密着性を良くするために接着剤を用いることもできる。

本発明に係る発熱剤組成物を利用した加熱用構造体は、レトルトパウチ、罐詰、ビン詰、スードル等のインスタント食品の加熱、コーヒー、酒、ミルク、病人食、携帯食等の加熱、あるいは冷凍食品の解凍、寒冷地での凍結防止あるいは保温等に適用する。

本発明に用いる発熱剤組成物は、前述のように1000 cal/gあるいはそれ以上もの発熱が得られるため、目的に応じた適宜の発熱組成、制御による加熱用構造体を得ることができる。

用途としてはその特徴を生かした様々なものがあり、例えば温湿布、包装加工食品、罐詰の加熱、防虫、殺菌剤、香料などの加熱発散、プラスチック材料の溶接、窓ガラスの結氷、凍結防止及び除去、靴、手袋の保温、携帯燃料の代用、保温マット等がある。

次に実施例を示す。実施例中「部」とは重量部を示す。

#### 実施例 1

粒径16  $\mu$ mのカーボンブラック（三炭化成製三菱カーボンブラック#900）及び20メッシュの網目を通過した水酸化ナトリウム2水塩を下に示す組成比にして窒素中で50 mlのガラスアンプル中へ封入し良く混合させたのち空气中で開封して次に示す様な発熱量を得た。

カーボンブラック	水酸化ナトリウム 2 水 塩	発熱量 (cal/g)
9 部	1 部	7 5
7.5 "	2.5 "	4 7 2
6 "	4 "	6 4 5
5 "	5 "	5 2 1
4 "	6 "	1 8 3

発熱量の測定方法としては窒素中で炭火鉄粉末と硫化ナトリウム5水塩を総量が1 gとなる様にガラスアンプル中へ封入して混合させたのち恒湿槽の中に浸漬したジュアービン熱量計中の試料室へ入れる。次に本発明による組成物を封入したガラスアンプルを破壊し恒湿の乾燥空気を一定流速で通じながら熱量計中の水の上昇度を測定し発熱量を算出した。

#### 実施例 2～6

20メッシュの網目を通過した水酸化ナトリウム2水塩、粒径16  $\mu$ mのカーボンブラック（三菱カーボンブラック#900）及び粒径約10  $\mu$ mの炭化鉄よりなる発熱剤組成物と温度緩衝剤としての粒径約100  $\mu$ mのセライト（ケイソウ土主体）からなる、下記の重量比の組成の発熱剤組成物を、下記の冊を巾80 mm、長さ120 mmの布の袋に入れ、これをポリエステルフィルム製の袋に入れ、そのフィルムに直径2 mmの通気孔

を下記のごとく設けたものの発熱温度（℃）及び発熱持続時間（分）（40℃以上の発熱時間）は次表の通りである。

紙

実施例番号	発熱剤組成 (重量比)				通気孔の数					
					1 8		2 4		3 9	
					温度		温度		温度	
	NaSH	2H <sub>2</sub> O	カーボンブラック	セライト	時間	温度	時間	温度	時間	温度
2	42	9	10	30	46	90	52	80	61	50
3	40	8	10	32	48	105	53	95	60	60
4	46	9	12	23	49	110	54	105	64	70
5	46	8	12	20	48	140	53	130	61	120
6	53	10	15	13	46	150	53	130	56	120

平均粒径 1.6 mμ のカーボンブラック (三菱カーボンブラック #900) 及び粒径約 120 μ のセルローズ粉 (旭化成工業粉アビスル PH-102) を下記のような組成から成る混合物 2.8 g を 4 cm × 4 cm の板状にプレス (プレス強度 3.0 kg/cm<sup>2</sup>) し、この発熱剤組成物を片面に直径 2 mm の通気孔 16 個設けた 4 cm × 4 cm のポリエチレン製の袋に入れ、下面にフランネルを貼り、上面にカーボンブラックが漏れないように紙を貼りつけ、その下面の温度を測定し、次のような結果を得た。

水酸化ナトリウム 2 水塩	カーボンブラック	セルローズ粉	最高温度 (°C)	発熱持続時間 (40°C以上の 発熱時間、分)
0.1 部	0.9 部	0.4 部	43	7
0.2 "	0.8 "	0.4 "	61	16
0.3 "	0.7 "	0.4 "	65	17
0.4 "	0.6 "	0.4 "	68	18
0.5 "	0.5 "	0.4 "	71	20
0.6 "	0.4 "	0.4 "	70	22
0.7 "	0.3 "	0.4 "	62	25
0.8 "	0.2 "	0.4 "	55	25

## 実施例 9

20 メッシュの網目を通した水酸化ナトリウム 2 水塩 1.5 g、平均粒径約 1.6 mμ のカーボンブラック (三菱カ

## 実施例 7

20 メッシュの網目を通した水酸化ナトリウム 5.8 部、粒径 1.6 mμ のカーボンブラック (三菱カーボンブラック #900) 12 部、粒径約 10 μ の炭化鉄 6 部、粒径約 100 μ のセライト 2.3 部よりなる発熱剤組成物 4 cm × 4 cm の区画を多数有する収容体の各区画に 2~4 g ずつを入れ各区画に直径 2 mm の通気孔 3~6 個を設けた。収容体材料はポリエステルフィルムを用いた対照品と、厚さ 15 μ のアルミニウムをポリエステルにラミネートしたものの 2 種を製作した。

ポリエステルフィルムのものは発熱温度平均 46~47°C で部分による温度が ±2~3°C あったが、アルミニウムラミネートフィルムを用いたものでは発熱温度平均 45~47°C で部分による温度差は ±0~1°C でありアルミニウムによる熱伝導の効果により均一な温度を保つ発熱シートをうることができた。

この発熱シートの厚さは各区画に収容する発熱剤の組成及び量によるが発熱剤層の厚さは 2 mm~5 mm である。

## 実施例 8

20 メッシュの網目を通した水酸化ナトリウム 2 水塩、

カーボンブラック #900) 1.0 g 及び 120 μ のセルローズ粉 (アビスル PH-102) 1.0 g から成る混合物 3.5 g を 4 cm × 4 cm の板状にプレス (プレス強度 3.0 kg/cm<sup>2</sup>) し、その錠剤を縦 2 個、横 3 個合計 6 個並べ、上面に直径 4 mm の通気孔を下記の個数設けたポリエチレン製フィルムにカーボンブラックが漏れないように紙を貼りつけ、更に下面にはポリエチレンにフランネルを貼りつけ、袋状にしたものの発熱による下面の温度を測定し、次のような結果を得た。

通気孔の数	最高温度 (°C)	発熱持続時間 (40°C以上の 発熱時間、分)
1 3	42	15 0
2 4	46	13 0
3 0	51	11 0
3 9	55	8 5
5 4	57	5 0